DES

N° 399

SELS DE SODIUM

A ACIDES MINÉRAUX

EMPLOYÉS EN PHARMACIE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 29 janvier 1887

PAR

Armand SAURY

Né à Roubia (Aude)

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie
Mention honorable. — Concours travaux pratiques 1884-1885

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS
1887

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0209

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.-E. DIACON (I. P. ✠), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✠ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P.). ..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, Agrégé ..... *Pharmacie Galénique.*

MALOSSE, Agrégé ..... *Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MES PARENTS

A. SAURY.

A MES MAITRES

A MES AMIS

A. SAURY.

INTRODUCTION.

L'importance des sels de sodium n'est pas à démontrer, et de cette importance découle naturellement celle de leur étude.

Leur usage journalier en pharmacie, soit comme agents thérapeutiques, soit comme réactifs; leur emploi si commun dans l'industrie, leur présence dans un grand nombre d'eaux minérales, nécessitent leur connaissance approfondie.

Nous avons pu nous convaincre, en feuilletant la collection des travaux présentés dans cette école, que personne n'a encore abordé l'étude de ces sels.

Il nous a paru utile de donner un travail qui soit le résumé des notions actuellement acquises sur la matière. Nous n'avons pas la prétention d'apporter de nouveaux faits; notre intention a été simplement de réunir les principaux renseignements disséminés dans de nombreux ouvrages ou mémoires.

L'étude des sels de sodium pour être complète, devrait comprendre deux parties:

1° Étude des sels à acides minéraux;
2° Étude des sels à acides organiques.

Le cadre restreint de notre travail ne nous permet pas d'aborder un sujet aussi vaste; nous nous bornerons à la première partie et nous traiterons les *Sels de sodium à acides minéraux employés en pharmacie.*

Après nous être ainsi limité, nous avons essayé d'être aussi complet que possible, tout en restant pratique, et nous n'a-

vons laissé de côté que les détails inutiles et les produits non employés et peu usités.

Après quelques mots indispensables sur l'histoire du sodium et de son hydrate, nous avons abordé notre sujet en classant les sels dans l'ordre suivant :

1° Chlorure de sodium.	8° Monosulfure de sodium.
2° Hypochlorite —	9° Azotate —
3° Bromure —	10° Phosphate —
4° Iodure —	11° Arséniate —
5° Sulfate —	12° Borate —
6° Sulfite —	13° Carbonate neutre —
7° Hyposulfite —	14° Bicarbonate —

Pour chacun de ces produits, nous avons adopté un plan d'étude toujours le même. Nous décrivons successivement :

1° Préparation.
2° Propriétés physiques et chimiques.
3° Impuretés et falsifications.
4° Dosage.
5° Usages.

Nous ne saurions terminer, sans adresser nos plus vifs remercîments à nos savants Maîtres et en particulier à MM. les Professeurs agrégés Massol et Gay, qui ont bien voulu nous guider dans notre travail.

Nous devons aussi toute notre reconnaissance à M. Astre, dont les conseils ne nous ont jamais fait défaut.

DES SELS DE SODIUM

A ACIDES MINÉRAUX EMPLOYÉS EN PHARMACIE

SODIUM Na = 23.

Le sodium a été découvert par H. Davy, par voie électrolytique.

Ses composés sont très répandus dans la nature, notamment le chlorure qu'on rencontre dans les eaux de la mer ou à l'état de roche (sel gemme).

L'azotate se trouve en bancs considérables au Chili et au Pérou. Le carbonate, le borate et le sulfate sont contenus dans certains lacs ou dans certaines sources.

Il entre dans la composition d'une foule de minéraux et de roches. On le trouve aussi dans les cendres de toutes les plantes et surtout des plantes marines.

Les poussières de l'air en sont abondamment pourvues.

Fabrication. — On obtient le sodium par le procédé H. Deville, qui consiste à réduire le carbonate de soude par la houille en présence du carbonate de chaux. Ce dernier corps

n'intervient pas dans la réaction, il est seulement destiné à maintenir le mélange pâteux pendant l'action du feu.

Propriétés. — Le sodium est un métal d'un blanc d'argent, doué d'un éclat très brillant, lorsque sa surface est fraîchement coupée, mais cette surface se ternit vite. Il est mou comme la cire à la température ordinaire.

Sa densité est 0,972 à 15° (Gay-Lussac et Thénard).

Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Il s'oxyde à l'air, mais l'oxydation s'arrête quand il s'est formé une certaine couche d'oxyde. On peut par conséquent s'éviter de le conserver dans l'huile de naphte comme le potassium.

Il décompose l'eau, mais la température est moins élevée qu'avec le potassium, de sorte que l'hydrogène formé ne s'enflamme pas.

Il ne s'enflamme qu'à une température élevée et brûle avec une flamme jaune en donnant l'oxyde Na^2O.

Il fond à 95° et bout au rouge.

Son affinité pour les métalloïdes est moins forte que celle du potassium.

Usages. — Le sodium est employé dans l'industrie pour la fabrication de l'aluminium et du magnésium. Il est très employé dans les recherches de laboratoire. On s'en sert aussi dans la préparation du bore, du silicium, etc., etc.

HYDRATE DE SODIUM NaOH.

(Soude caustique)

Préparation. — En solution aqueuse, l'hydrate de sodium se forme en décomposant l'eau par le sodium, comme l'indique la réaction suivante :

$$2\ Na + 2\ H^2O = H^2 + 2\ NaOH.$$

Généralement, on le prépare en décomposant le carbonate de soude par la chaux ou la baryte.

On dissout 3 parties de carbonate de soude dans 15 parties d'eau, et on porte à l'ébullition. On ajoute alors par petites portions, afin de ne pas arrêter l'ébullition, un lait de chaux fait avec une partie de chaux délayée dans trois parties d'eau. On continue ainsi jusqu'à ce qu'une portion du liquide filtré ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. On enlève alors le feu, on laisse reposer pendant quelques heures, on décante le liquide surnageant et on évapore rapidement. La vapeur d'eau en se dégageant empêche le contact de l'air avec la dissolution (1).

Vers la fin de l'opération, on chauffe au rouge sombre, l'hydrate de sodium fond et on le verse sur une plaque en cuivre où il se solidifie immédiatement. On concasse et on renferme dans des flacons bien bouchés.

Soude à l'alcool. — La soude ainsi obtenue, appelée soude à la chaux, n'est pas pure. Elle renferme toutes les impuretés du carbonate de soude, telles que sulfate, chlo-

(1) Morh, *Ann. der Pharm.*, t. XXIII, p. 338.

rure, silicate de sodium; elle peut renfermer, en outre, un peu de chaux et du carbonate de soude.

Pour la purifier, on la traite par l'alcool concentré qui dissout la soude seulement et laisse les impuretés. On décante, on soumet le liquide à la distillation pour retirer l'alcool, puis on achève d'évaporer dans une bassine en argent. Vers la fin de l'opération, on chauffe au rouge sombre pour fondre le sel, on le coule sur une plaque en argent et on le renferme dans des flacons bien bouchés.

La soude ainsi obtenue porte le nom de soude à l'alcool.

Propriétés. — La soude caustique se présente sous forme de masse opaque, blanche et cassante. Sa densité est D = 2 (Dalton) et fond au-dessous du rouge.

Elle est très déliquescente, mais comme elle attire aussi l'acide carbonique de l'air, elle donne du carbonate de soude qui lui est efflorescent.

Lorsqu'on refroidit au-dessous de 0° une lessive de soude d'une densité de 1,385, on obtient de grands cristaux vitreux, fusibles à + 6°, dont la composition est $2\ NaOH + 7\ H^2O$. Par leur exposition sur l'acide sulfurique, ils perdent $4\ H^2O$ (1).

La soude fondue se dissout dans l'eau avec élévation de température; les cristaux au contraire se dissolvent avec abaissement de température en donnant une lessive incolore très caustique.

La solution saturée à froid renferme, d'après Dalton, 36,8 p. 100 de soude; elle bout à 130° et sa densité est égale à 1,5.

La soude est un alcali puissant; elle s'unit aux acides avec un vif dégagement de chaleur; elle précipite la plupart des sels métalliques, déplaçant tantôt des oxydes tantôt des hydrates métalliques. Aussi, ce corps est-il très employé en analyse.

(1) Hermès, *Deutsche chem. Gells.* 1870, p. 122.

Elle est caustique et corrode les tissus.

Altérations et falsifications. — La soude à l'alcool est pure, mais la soude à la chaux peut contenir quelques matières étrangères, telles que *chlorure de sodium*, *sulfate de sodium*, *carbonate de sodium*, *sels de fer*, *sulfures*, *chaux*, *etc.*

Pour reconnaître ces impuretés, on fait une dissolution aqueuse du sel, qu'on sature par l'acide azotique pur. Dans cette solution:

Si on a un précipité avec le nitrate d'argent, présence d'un chlorure.

Si on a un précipité avec le nitrate de baryum, présence d'un sulfate.

Si, en ajoutant à la dissolution de l'acide chlorhydrique, on a un dégagement d'hydrogène sulfuré, présence d'un sulfure.

S'il y a de la chaux, la dissolution chlorhydrique sursaturée par l'ammoniaque précipitera par l'oxalate d'ammoniaque.

Purification.—Pour avoir de la soude pure, il suffit de transformer la soude à la chaux en soude à l'alcool, opération citée plus haut.

Dosage.—Le dosage d'une soude consiste à déterminer la quantité d'alcali contenue dans le sel à essayer, opération qui porte le nom d'alcalimétrie.

Pour faire ces essais, on pèse une certaine quantité de sel à examiner; on le dissout dans l'eau et on colore la liqueur par quelques gouttes de teinture de tournesol. D'autre part, on a une liqueur titrée d'acide sulfurique ou d'acide oxalique, qu'on verse peu à peu dans le liquide alcalin, jusqu'à neutralisation complète et coloration rouge pelure d'oi-

gnon. De la quantité d'acide versée, on déduit facilement la quantité d'alcali contenu dans l'essai.

Usages. — La soude est employée en grande quantité dans l'industrie des savons durs. En médecine, elle est employée comme caustique et sert à la préparation du sulfure de sodium.

Avant d'aller plus en avant dans cette étude, nous donnerons ici les caractères des sels de soude, afin de ne pas y revenir pour chaque sel.

Caractères des sels de sodium.—Les sels de sodium ne présentent que des caractères négatifs.

Ils ne sont précipités ni par l'hydrogène sulfuré,
ni par le sulfure ammonique,
ni par le carbonate d'ammoniaque.

L'acide hydrofluosilicique produit, dans les dissolutions concentrées, un précipité gélatineux.

Le pyroantimoniate acide de potassium donne, dans les solutions neutres ou alcalines, un précipité floconneux. Si la solution est étendue, le précipité ne se forme qu'après quelques heures et devient cristallin.

Ils colorent la flamme en jaune.

Examinée au spectroscope, cette flamme présente une raie vive dans le jaune. Cette raie correspond à la raie D de Fraunhofer.

Vue à travers un verre coloré en bleu, la flamme du sodium est à peine visible.

CHLORURE DE SODIUM NaCl.

Le chlorure de sodium est très répandu dans la nature. Il se trouve soit dans le sol de certaines contrées en gisements assez considérables, constituant alors le sel gemme, soit en dissolution dans les eaux de la mer ou de certaines sources salées et appelé alors sel marin.

On pourrait le préparer artificiellement en saturant l'hydrate ou le carbonate de soude par l'acide chlorhydrique, mais on préfère le retirer directement soit des gisements de sel gemme, soit des eaux de la mer.

Extraction du sel gemme. — Lorsqu'il est pur on le retire en faisant des puits et des galeries, comme cela s'exécute pour les autres minerais, et on se contente alors de le pulvériser avant de le livrer au commerce.

Le plus souvent il est coloré par des oxydes métalliques ou des matières organiques en jaune, en brun, en rouge, en violet ; quelquefois il est mélangé de matières terreuses. On le purifie alors par dissolution, décantation et cristallisation.

Dans certaines mines, on opère la dissolution dans la mine même, en y faisant arriver de l'eau qui au bout de 24 heures est saturée et que l'on retire au moyen de pompes.

Extraction du sel des sources salées. — Les sources salées sont généralement peu riches en sel et ne pourraient être avantageusement concentrées par la chaleur.

On a recours à une évaporation naturelle qu'on réalise en versant l'eau de la source sur des masses de fagots, placés dans des hangars ouverts (bâtiments de graduation). L'eau présente ainsi une large surface à l'évaporation. Quand la même eau a traversé plusieurs de ces tas de fagots, elle marque 25° Baumé et renferme de 20 à 22 p. 100 de chlorure de sodium. L'évaporation s'achève alors dans des chaudières larges et peu profondes. Il se sépare d'abord un sulfate double de sodium et de calcium (scholt) ; puis on décante la solution dans de nouvelles chaudières où l'on termine l'opération et où le sel se dépose. Quant au scholt, il est réservé pour l'obtention du sulfate de soude.

Extraction du sel des eaux de la mer. — Ce sont les eaux de la mer qui constituent la source la plus abondante du chlorure de sodium, car elles renferment de 25 à 27 grammes de sel par litre.

L'extraction se fait par évaporation spontanée à l'air libre, pendant les chaleurs de l'été, dans des bassins peu profonds appelés *marais salants* dans l'ouest et *salins* dans le midi.

Après avoir laissé l'eau de la mer s'éclaircir dans un premier bassin, où elle dépose les matières terreuses qu'elle tenait en suspension, on l'introduit dans les marais salants, où, après 1 ou 2 jours de chaleur, le sel se sépare. On le recueille, on le réunit en tas sur les bords du marais et on le laisse s'égoutter et abandonner les sels déliquescents qu'il peut contenir.

On obtient ainsi le gros sel ou sel gris qui a besoin d'une nouvelle cristallisation pour être blanc et pur.

Les eaux-mères sont exploitées pour en retirer la potasse, le brome ainsi que le sulfate de soude.

Propriétés. — Le chlorure de sodium cristallise en

cubes qui ont une grande tendance à se grouper en *trémies*. Ces cristaux sont transparents ou translucides ; ils sont anhydres, mais retiennent toujours de l'eau d'interposition qui les fait décrépiter lorsqu'on les projette sur des charbons ardents.

Leur densité est : 2,145 d'après Buignet.
2,15 d'après Kopp.
2,078 d'après Karsten.

Le chlorure de sodium fond au rouge et se volatilise sans se décomposer. Il possède une saveur salée.

Il est soluble dans l'eau, mais la solubilité n'augmente pas beaucoup avec la température. Ainsi :

100 parties d'eau dissolvent à 13° — 35 parties du sel.
100 — — — 100° — 40,4 —

Une eau saturée de sel marin à 100° renferme 29 p.100 de sel et bout à 109° (Kremers). Si l'on refroidit à — 10° une solution concentrée, celle-ci laisse déposer des tables hexagonales qui constituent du chlorure de sodium hydraté $NaCl + 2H^2O$. Ces cristaux perdent leur eau un peu au-dessus de — 10°.

Suivant Nœlle (*Ann. der pharm*, t. II, p. 93), les cristaux d'hydrate se forment déjà à — 5°.

Un mélange de neige et de sel marin constitue un bon moyen de réfrigération. Le maximum de froid — 21° est obtenu par un mélange de 32 parties de sel et 100 parties de neige (Rüdorff).

Le chlorure de sodium est insoluble dans l'alcool absolu, mais se dissout un peu dans l'alcool aqueux.

L'acide chlorhydrique précipite le chlorure de sodium de ses solutions concentrées. Il est décomposé par l'acide sulfurique avec production de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique (préparation de ce dernier).

Calciné avec de la silice hydratée, il est décomposé avec formation de silicate et d'acide chlorhydrique :

$$2NaCl + SiO^2 + H^2O = SiO^3Na^2 + 2HCl.$$

Réaction facilitée par l'intervention de la vapeur d'eau. On utilise cette réaction dans l'industrie pour le vernissage des poteries.

Lorsqu'on ajoute du bicarbonate d'ammoniaque à une solution concentrée de chlorure de sodium, il se précipite du bicarbonate de soude. (Préparation du carbonate de soude par le procédé Schlœsing et Rollan.)

Traitée par l'oxyde de plomb, une solution de chlorure de sodium se décompose : il se forme du chlorure de plomb et de l'hydrate de soude (Schœle).

Impuretés. — Le chlorure de sodium est souvent accompagné de sels magnésiens (chlorure-sulfate) provenant d'une purification incomplète du produit. La dissolution aqueuse précipite alors par le carbonate de soude et le phosphate d'ammoniaque.

Il peut encore renfermer du cuivre, du plomb, du fer et de l'acide arsénieux.

Pour s'assurer de la présence de ce dernier corps, on transforme le sel en sulfate et on l'introduit dans l'appareil de Marsch. La production de taches indiquera sa présence.

Le cuivre, le plomb, le fer proviennent des appareils servant à l'extration et au raffinage du sel.

L'ammoniaque donnera une coloration bleue, s'il y a du cuivre et un précipité rougeâtre floconneux, s'il y a du fer.

Le plomb sera décelé par l'hydrogène sulfuré et l'iodure de potassium.

Falsifications. — Le sel marin a été l'objet de fraudes

très nombreuses. Les corps étrangers que l'on y rencontre sont :

Sulfate de chaux en poudre, sels de varechs renfermant des iodures et des bromures, terre argile, grès en poudre, alun, chlorure de potassium, sulfate de soude, sels blancs résultant de l'extraction du salpêtre, et enfin *addition d'eau.*

Les falsifications par le plâtre, la terre et l'argile seront reconnues en dissolvant le sel dans l'eau. S'il se forme un dépôt, présence d'un de ces corps ; de plus, l'oxalate d'ammoniaque donnera un précipité s'il y a du sulfate de chaux.

Pour rechercher les sels de varechs, on dissout une pincée de sel dans un peu d'eau amidonnée chlorée. Si le sel est ioduré, on a une coloration bleue manifeste.

Si le sel est bromuré, en versant un peu d'eau chlorée sur une pincée du sel à essayer, on aura une coloration d'autant plus jaune que le sel renfermera plus de bromure.

L'alun se reconnaît par un sel soluble de baryum et par l'ammoniaque qui donne lieu à un dépôt d'alumine.

Le sulfate de soude rend le sel amer et efflorescent. Il est décelé par un sel soluble de baryum.

Le chlorure de potassium est reconnu par le chlorure de platine qui donne un précipité jaune serin.

Les sels de salpêtre seront reconnus par le cuivre et l'acide sulfurique.

Enfin, le sel ne doit contenir que 8 p. 100 d'eau. On s'assure si cette proportion est plus grande par la dessiccation à l'étuve.

Purification. — Pour purifier le chlorure de sodium, il suffit de lui faire subir plusieurs cristallisations successives.

Dosage. — Pour reconnaître si un sel marin est pur, on peut doser l'acide chlorhydrique qu'il renferme.

Le moyen le plus simple est de le doser à l'état de chlorure d'argent. Ce procédé est basé sur la réaction suivante :

Si l'on verse peu à peu du nitrate d'argent dans une solution renfermant un chlorure et un chromate, le chromate ne sera précipité que lorsque le chlorure sera lui-même tout précipité.

On ajoute donc à la dissolution d'un poids connu de sel une petite quantité de chromate de potasse, et on verse une solution titrée de nitrate d'argent jusqu'à ce que le précipité reste rouge après agitation.

De la quantité de nitrate d'argent versée, on déduit facilement la quantité d'acide chlorhydrique que renfermait la solution, sachant que 170 de nitrate d'argent correspondent à 36,5 d'acide.

Usages. — Les usages du chlorure de sodium sont nombreux.

Il est employé dans l'économie domestique et dans l'agriculture, au chaulage des grains et à l'amendement de certaines terres. Il sert à la fabrication de l'acide chlorhydrique, du sulfate de soude, du chlore, des chlorures de mercure, etc. On l'emploie dans le vernissage des poteries.

Il entre dans la composition d'un grand nombre d'eaux minérales, on l'emploie en pédiluves comme légèrement rubéfiant.

HYPOCHLORITE DE SODIUM ClONa.

(Chlorure de soude.— Eau de Labarraque).

Le chlorure de soude s'emploie toujours à l'état de dissolution.

Préparation. — On prépare l'hypochlorite de soude au moyen de la double décomposition de l'hypochlorite de chaux par le carbonate de soude.

Il se produit du carbonate de chaux qui se dépose et le chlorure et l'hypochlorite de sodium restent en dissolution.

On emploie toujours un léger excès de carbonate de soude, afin de compléter la décomposition du chlorure de chaux.

Labarraque prescrivait de préparer ce produit, en faisant passer un courant de chlore dans une solution de carbonate de soude. Mais le produit obtenu par ce procédé contient toujours du bi-carbonate de soude; de plus, il est moins fixe que le précédent.

Il ne faut pas dépasser la saturation, car, d'après Soubeiran, un excès de chlore détermine la formation d'une certaine proportion de chlorate et amène l'abaissement rapide du titre chlorométrique.

Propriétés. — L'hypochlorite de soude est un liquide incolore, ayant une odeur et une saveur très prononcée de chlore.

Comme d'ailleurs tous les hypochlorites il blanchit, et détruit les couleurs végétales par la double action du chlore et de l'oxygène.

Ils sont décomposés par tous les acides, même par l'acide carbonique.

Si l'on évapore rapidement une solution d'hypochlorite de sodium, ce sel se dépose en cristaux aiguillés. Une ébullition prolongée décompose l'hypochlorite en chlorate et chlorure. (Faraday).

Altérations et Falsifications.— L'hypochlorite de sodium contient ordinairement un peu de carbonate de soude. On y trouve aussi quelquefois une petite quantité de sels de chaux provenant des substances qui ont servi à le préparer.

Ces derniers se reconnaîtront facilement par l'acide oxalique. Il est beaucoup moins important de rechercher ces impuretés ne présentant aucun inconvénient, que de doser la quantité de chlore actif.

Chlorométrie.— La chlorométrie a pour but de déterminer la quantité de chlore actif que peuvent fournir les chlorures décolorants, c'est-à-dire la quantité de chlore libre que ces mélanges dégagent lorsqu'on les traite par les acides dilués.

Il existe plusieurs procédés pour faire cette opération; nous n'en indiquerons que deux.

I.— *Procédé Gay-Lussac.*— Le principe de cette méthode repose sur les propriétés suivantes :

1° Le chlore libre et les chlorures décolorants agissent sur l'acide arsénieux en présence de l'eau pour le transformer en acide arsénique :

$$As^2O^3 + 2H^2O + 4Cl = As^2O^5 + 4HCl.$$

2° Le chlore libre et les chlorures décolorants mis en contact de l'eau et des acides décolorent l'indigo; mais si l'on a en présence de l'indigo et de l'acide arsénieux, le chlore

n'agira sur l'indigo que lorsque tout l'acide arsénieux sera transformé en acide arsénique.

Dans 10^{cc} d'une solution titrée d'acide arsénieux renfermant 4 gr. 44 d'acide par litre, on ajoute quelques gouttes de sulfate d'indigo; puis au moyen de la burette, on verse la solution renfermant 10 gr. de sel par litre, jusqu'à décoloration complète.

Au moyen de l'équation ci-dessus, on trouvera facilement la quantité de chlore qu'il a fallu pour transformer le poids connu d'acide arsénieux.

II.— *Procédé Fordos et Gélis.*— Sous l'influence de la lumière, les hypochlorites se transforment partiellement en chlorites, sels qui n'agissent pas sur la liqueur arsénieuse.

Fordos et Gélis ont alors substitué de cette liqueur une solution contenant 2 gr. 77 d'hyposulfite de soude par litre et on opère comme précédemment.

Usages. — L'hypochlorite de soude est employé dans le pansement des plaies de préférence à l'hypochlorite de chaux, parce que son impression sur les tissus est moins irritante.

Lisfranc l'a employé dans le pansement des brûlures.

Il sert comme réactif dans les laboratoires pour le dosage de l'urée (procédé Lecomte). On l'emploie dans l'industrie à blanchir le poivre noir en grains.

BROMURE DE SODIUM BrNa.

Préparation. — Deux procédés sont employés pour la préparation de ce sel.

1° *Procédé par l'action du brome sur la soude.* — On prépare le bromure de sodium en saturant une solution de soude caustique, marquant 1,16, par du brome qu'on ajoute jusqu'à ce que la liqueur reste légèrement colorée en jaune. Il se forme ainsi un mélange de bromate et de bromure, comme l'indique l'équation :

$$6Br + 6NaOH = 3H^2O + BrO^3Na5 + BrNa.$$

On évapore la liqueur à siccité et on calcine le résidu au rouge sombre dans un creuset de fonte. Le bromate se transforme en bromure par perte d'oxygène et fond avec le bromure déjà formé. On reprend le résidu par l'eau distillée, on filtre, on évapore et on laisse cristalliser. On égoutte les cristaux et on les sèche à l'air.

2° *Procédé Castelhaz pour la préparation du bromure.* — Ce procédé consiste à transformer le brome en bromure d'ammonium, à décomposer ce bromure par une quantité équivalente de carbonate de soude ou de soude caustique privée de sulfate et de chlorure. Le résidu de la réaction traité par l'eau forme une solution qui, évaporée à chaud, dépose de petits cristaux cubiques de bromure de sodium anhydre. Ce bromure est exempt de bromate.

On peut encore le préparer en décomposant le bromure ferreux par le bicarbonate de soude.

Propriétés. — Le bromure de sodium se présente sous forme de cristaux cubiques, anhydres, blancs, souvent en trémies. Leur saveur est piquante et salée. Lorsqu'on le fait cristalliser à une basse température, il se dépose en prismes clinorhombiques renfermant du bromure de sodium avec deux molécules d'eau (Mitscherlich).

Ce sel est très soluble dans l'eau et sa solution saturée bout à 121°. Il est aussi soluble dans l'alcool. Le chlore le décompose en mettant le brome en liberté et la solution aqueuse se colore alors en rouge-orangé. Une solution d'acide hypochloreux décompose le bromure de sodium avec formation de bromate et de chlorure, en même temps que du chlore et du brome sont mis en liberté.

Le permanganate de potasse ne décompose pas le bromure en solution neutre ; mais en solution acide, le brome est mis en liberté et la solution est entièrement dépouillée de brome par l'ébullition (1).

Tous ces caractères lui sont communs avec le bromure de potassium, mais on le distingue de celui-ci par les réactifs de la soude.

Impuretés et falsifications. — Le bromure de sodium ne doit pas contenir les sels suivants, résultant d'une fabrication défectueuse ou qui y ont été introduits par fraude :

Iodure de sodium, chlorure de sodium, bromate, sulfate et carbonate de sodium, nitrate de sodium.

L'*iodure de sodium* sera décelé en chauffant dans un tube à essai un peu de bromure dissous dans de l'eau, avec quelques gouttes de perchlorure de fer. Il se dégagera des vapeurs d'iode, qui bleuiront un papier amidonné.

(1) Hempel. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CVII, p. 160.

Le *carbonate* et le *sulfate de soude* seront reconnus au moyen du chlorure de baryum qui donnera, avec le premier, un précipité *entièrement soluble avec effervescence* dans l'acide azotique et avec le sulfate un précipité insoluble avec le même acide.

Pour reconnaître le *bromate*, on ajoute à la solution de bromure quelques gouttes d'acide chlorhydrique *exempt de chlore*, la liqueur deviendra jaune s'il y a du bromate, par suite de la mise en liberté du brome, tandis qu'elle restera incolore s'il n'y en a pas.

Pour reconnaître l'*azotate*, on réduit en poudre un peu de sel à examiner, on le décompose sur une soucoupe blanche avec quelques gouttes d'acide sulfurique; l'acide bromhydrique et le brome se dégagent. Puis, si on ajoute un peu de brucine, la masse prend immédiatement une couleur *rouge intense* s'il y a des traces d'azotate.

Pour rechercher le chlorure de sodium, on se base sur ce fait que 1 gr. de bromure de potassium pur exige 1 gr. 427 d'azotate d'argent pur pour être converti totalement en bromure d'argent, tandis qu'il faut 2 gr. 279 d'azotate d'argent pour transformer 1 gr. de chlorure en chlorure d'argent.

Pour mettre cette méthode en pratique, il faut que le bromure soit exempt d'iodure.

On dissout donc 1 gr. de bromure de sodium exempt d'iodure dans de l'eau distillée et on y ajoute une solution renfermant 1 gr. 427 de nitrate d'argent. On agite, et lorsque le précipité s'est rassemblé au fond du vase et que la liqueur est devenue limpide, on ajoute une nouvelle quantité d'azotate d'argent. S'il se produit un louche ou un précipité, c'est qu'il y a un chlorure.

Purification. — Pour purifier le bromure de sodium, il faut d'abord le calciner au rouge sombre pour le débarrasser

de toute trace de bromate; puis on reprend le résidu par l'eau et on lui fait subir plusieurs cristallisations successives. Les différents sels qui le souillaient restent finalement dans les eaux-mères. En dernier lieu, on évapore la solution de façon qu'elle marque 1,24 au densimètre et on fait cristalliser par refroidissement.

Dosage. — Le dosage d'un bromure se fait absolument de la même façon que celui d'un chlorure, avec le nitrate d'argent et le chromate de potasse (voir chlorure).

Usages. — Le bromure de sodium s'emploie en thérapeutique comme sédatif du système nerveux, absolument comme le bromure de potassium. On peut l'administrer à des doses plus élevées que ce dernier sans produire d'accidents. Il agit moins sur le cœur.

IODURE DE SODIUM (INa).

Employé pour la première fois par Gambérini, en 1852, dans la syphilis. Il a été expérimenté et préconisé par Rabuteau comme succédané de l'iodure de potassium. Il se trouve en petites quantités dans l'eau de la mer et dans certaines eaux minérales.

Préparation. — On peut le préparer par divers procédés.

1° *Par la soude et l'iode.* — On fait une solution de soude marquant 1,16 et on y ajoute peu à peu, en agitant, de l'iode jusqu'à coloration légèrement persistante. On ajoute alors une nouvelle quantité de soude pour obtenir une décoloration complète. Il s'est ainsi formé un mélange d'iodure et d'iodate de soude. On filtre et on évapore à sec dans une bassine de fonte. On chauffe au rouge sombre pour transformer l'iodate en iodure. On reprend par l'eau distillée et on évapore à cristallisation. Les cristaux renferment toujours 3 à 4 p. 100 de carbonate de soude et de l'iodure de sodium ioduré. (1)

2° On obtient un produit plus pur, en décomposant l'iodure ferreux par le bicarbonate de soude, ou bien par le sulfate de soude additionné de chaux.

3° On peut encore obtenir l'iodure de sodium au moyen de l'iodure de cuivre qui existe à l'état naturel au Pérou. — On traite cet iodure de cuivre par l'hydrogène sulfuré, il se

(1) Payen, *Ann. de Chim. et de Phys.* (4). t. VI, p. 221,

forme du sulfure de cuivre insoluble et de l'acide iodhydrique que l'on sature par le bicarbonate de soude.

Propriétés. — L'iodure de sodium cristallise en cubes opaques, lorsqu'il renferme un excès de carbonate de soude, et se dépose à une température supérieure à 20°. A froid, il se dépose en lames hexagonales. Ces cristaux constituent un hydrate ($NaI+2H^2O$); ils fondent à une douce chaleur. Ils s'effleurissent à l'air sec, mais sont déliquescents à l'air humide.

L'iodure de sodium anhydre est moins fusible que l'iodure de potassium; chauffé au-delà du point de fusion, il se volatilise avec production de vapeurs d'iode. Il est déliquescent. Exposé à l'air, il brunit par suite de la mise en liberté d'un peu d'iode.

Très soluble dans l'eau, la solution saturée bout à 141°. Il se dissout aussi dans l'alcool.

Le chlore le décompose à froid; les acides nitriques et nitreux décomposent aussi sa solution, en mettant de l'iode en liberté. — Fondu avec du chlorate de potasse, l'iodure se transforme en iodate. — La solution d'iodure de sodium dissout de grandes quantités d'iode.

Impuretés et falsifications. — L'iodure de sodium peut renfermer un assez grand nombre de produits étrangers. Nous citerons le *carbonate de soude*, *l'iodate de soude*, *le bromure de sodium*, *le chlorure de sodium*.

Le carbonate de soude et l'iodate seront reconnus en dissolvant une partie du sel à essayer dans l'alcool à 90°. L'existence d'un résidu indique la présence de ces deux corps. Si le résidu fait effervescence avec les acides, et si, dissous dans l'eau, il précipite par le chlorure de calcium, il contient *des carbonates*.

Si le résidu, repris par l'eau et additionné d'acide sulfureux, donne de l'iode qui colore la liqueur en jaune et bleuit le papier amidonné, il contient *de l'iodate.*

On peut encore reconnaître *l'iodate*, en ajoutant dans la solution aqueuse du sel à essayer, un peu d'acide acétique faible. Les acides iodique et iodhydrique sont mis en liberté et, réagissant l'un sur l'autre, ils donnent de l'iode libre, qu'on reconnaît à l'aide du papier amidonné :

$$5IH + IO^3H = 3H^2O + 6I.$$

S'il y a *du chlorure de sodium*, on aura par le nitrate d'argent un précipité soluble dans l'ammoniaque, tandis que l'iodure d'argent est insoluble.

On reconnaît la présence du *bromure de sodium*, en ajoutant à la solution du sel un excès de sulfate de cuivre et en y faisant passer un courant d'acide sulfureux. L'iode se précipite à l'état d'iodure cuivreux. La liqueur filtrée est portée à l'ébullition et traitée, après refroidissement, par le chlore et l'éther qui dissout le brome et se colore en jaune (Personne).

Purification. — On commence par calciner le sel au rouge sombre pour lui faire perdre toute trace d'iodate ; on reprend le résidu par l'eau et on lui fait subir plusieurs cristallisations successives, comme pour le bromure. — Seulement ici, comme le sel est déliquescent, il faut sécher les cristaux rapidement et les enfermer dans des flacons bien bouchés.

Dosage. — On peut doser l'acide iodhydrique d'un iodure en le transformant en iodure d'argent, comme on fait pour les chlorures et les bromures. Mais il ne faut pas que l'iodure renferme des corps qui soient susceptibles de précipiter par le nitrate d'argent.

Voici la manière d'opérer :

On ajoute à la liqueur à essayer quelques gouttes d'iodure d'amidon et on verse peu à peu la liqueur d'argent, jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse.

Cette méthode est fondée sur le principe suivant : l'iodure d'amidon ne se décolore qu'après la transformation complète de l'iodure essayé en iodure d'argent.

Usages. — L'iodure de sodium est employé en médecine dans les mêmes cas que l'iodure de potassium. Il offre cet avantage qu'il peut être administré à des doses plus élevées, les sels de sodium n'étant pas toxiques. A l'intérieur, on le prend à la dose de 1 à 4 grammes. Il sert aussi dans les laboratoires comme réactif.

SULFATE DE SOUDE. $SO^4Na^2+10H^2O$

(Sel admirable de Glauber. — Sel de Lorraine)

État naturel. — Le sulfate de soude se rencontre dans la nature sous deux états :

1° A l'état anhydre *(Thénardite)*, cristallisé en octaèdres orthorhombiques.

2° A l'état hydraté, mais associé à du sulfate de magnésie *(Blœdite, Loweite,* etc.)

Le premier se trouve en Espagne et au Pérou, où il forme plusieurs gisements ; le second se trouve à Ischl (Autriche.)

La glaubérite est un sulfate sodico-calcique qu'on trouve à Vic, à Villa-Rubia (Espagne).

Fabrication par le procédé Balard. — Le sulfate de soude se trouve en petite quantité dans les eaux de la mer qui contiennent du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium. Mais lorsque ces deux derniers sont en présence et qu'on abaisse la température au-dessous de 0°, il se fait une double décomposition ; du sulfate de soude se dépose et du chlorure de sodium reste en dissolution.

C'est sur cette réaction que M. Balard s'est basé pour retirer le sulfate de soude des eaux-mères des marais salants. Ce procédé est suivi à Salindres.

Fabrication par transformation du chlorure de sodium. — C'est par ce procédé qu'on prépare la majeure partie du sulfate de soude du commerce, parce qu'on prépare en même temps de grandes quantités d'acide chlorhydrique.

L'opération consiste à traiter le chlorure de sodium par l'acide sulfurique et s'accomplit en deux phases :

Tout d'abord, il se forme du sulfate acide de sodium avec dégagement de la moitié d'acide chlorhydrique.

$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4NaH + HCl.$$

Ensuite on élève la température ; le bisulfate réagit à son tour sur le chlorure non décomposé et il en résulte du sulfate neutre avec dégagement de l'autre moitié d'acide.

$$SO^4NaH + NaCl = SO^4Na^2 + HCl.$$

Il existe encore d'autres modes de préparation du sulfate de soude. Mais ces procédés n'étant pas usités, nous ne ferons que les indiquer.

1° *Calcination du chlorure de sodium avec divers sulfates ;*

2° *Calcination du chlorure de sodium avec le sulfate de plomb* (Margueritte) ;

3° *Calcination du chlorure de sodium avec les pyrites ferrugineuses ou cuivreuses.* (Carny, Longmard, etc.).

Propriétés. — Le sulfate de soude a une saveur salée et amère ; il est neutre. Il cristallise en prismes incolores, striés, avec 10 molécules d'eau de cristallisation ; il s'effleurit rapidement à l'air et perd peu à peu toute son eau.

Il fond à 33° dans son eau de cristallisation, puis celle-ci se dégage et laisse du sulfate de soude anhydre.

Il est très soluble dans l'eau et présente un maximum de solubilité qui est situé vers 33°. La solution saturée bout à 103°.

Si on chauffe au-delà de 40° une solution saturée à 33°, une partie du sulfate se sépare en cristaux anhydres ; et si on laisse refroidir la solution à l'abri des poussières de l'air, elle reste sursaturée. Cet état de sursaturation cesse aussitôt qu'on met la solution en contact avec un cristal de sulfate

de soude et il se dépose des cristaux renfermant $7H^2O$ ou $10H^2O$ suivant la température (1).

L'addition d'alcool en sépare le sel à $7H^2O$. Chauffé avec du sel ammoniac, il se transforme en chlorure.

Le sulfate de soude se dissout dans l'eau avec abaissement de température ; cet abaissement est plus considérable lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique.

Il est insoluble dans l'alcool absolu,

Lorsqu'on sature une solution de sulfate de soude par de l'acide carbonique et qu'on agite avec du carbonate de baryte, il y a formation de sulfate de baryte et de carbonate de soude (2).

Traitée par la chaux ou mieux la baryte, la solution de sulfate de soude se transforme en soude caustique (3).

Nous citerons en passant quelques sulfates non employés en pharmacie :

1° *Disulfate trisodique* $(SO^4)^2Na^3H$ obtenu par Mitscherlich.

2° *Sulfate acide* SO^4NaH employé dans l'analyse chimique pour l'attaque de certains minéraux.

3° *Disulfate monosodique* $(SO^4)^2NaH^3$.

Impuretés et falsifications. — Le sulfate de soude peut renfermer, suivant son mode de préparation, les corps suivants : *fer*, *cuivre*, *plomb*, *chlorure de sodium*, *sulfate de chaux*, *sulfate de magnésie*, *sels ammoniacaux*, *sulfate de manganèse*, *sulfate d'alumine*.

Le *fer* se reconnaîtra au moyen d'une infusion de noix de galle qui donnera une coloration noire à la solution.

Le *cuivre* sera reconnu par l'ammoniaque.

(1) Lewel, *Ann. de phys. et de chim.*

(2) Lawr-Smith. *Chem. News*, t. XXVII, p. 316.

(3) Cadet, *Journ. pharm. et chim.*, t. IV, p. 444.

L'hydrogène sulfuré donnera un précipité noir s'il y a du *plomb* ou du *cuivre*.

Si le sel renferme du *chlorure de sodium*, on aura un précipité blanc par le nitrate d'argent, et décrépitera si on le projette sur des charbons ardents.

Le *sulfate de chaux* sera décelé par l'oxalate d'ammoniaque ou le carbonate de soude.

Le *sulfate de magnésie* se reconnaîtra par les carbonates qui le précipitent et par les bicarbonates qui ne le précipitent pas.

Si le sel renferme des *sels ammoniacaux*, on aura un dégagement d'ammoniaque si on le traite par la chaux.

Le *sulfate de protoxyde de manganèse* se reconnaîtra en versant dans la solution du sel une petite quantité d'eau chlorée ou d'hypochlorite de chaux et faisant bouillir. Le sulfate de protoxyde passe à l'état de sulfate de peroxyde et colore la liqueur en violet.

On peut aussi le traiter par un sulfure alcalin qui donnera un précipité couleur de chair.

Les *sels d'alumine* se reconnaîtront au précipité blanc gélatineux qu'ils donnent avec la potasse.

Purification.— On purifie le sulfate de soude en lui faisant subir plusieurs cristallisations successives. On continue jusqu'à ce que les eaux-mères soient neutres et ne se troublent pas par le nitrate d'argent après qu'on les a acidulées par l'acide azotique.

Dosage.— Il faut rechercher dans un sulfate la quantité d'acide sulfurique qu'il renferme.

On dose ordinairement cet acide à l'état de sulfate de baryte.

Pour faire cette opération, on prend un volume connu de

la solution à essayer, on l'acidifie par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition, on y verse une dissolution de chlorure de baryum et on fait bouillir de nouveau. On recueille le précipité formé sur un filtre, on le lave à l'eau chaude et on le sèche. Puis on l'incinère dans une capsule tarée, après y avoir préalablement incinéré le filtre. L'augmentation de poids de la capsule, diminué du poids des cendres du filtre (environ 0 gr. 003), donne le poids du sulfate de baryte formé.

De ce poids il est facile de déduire la quantité d'acide sulfurique contenu dans l'essai, sachant que :

233 en poids de sulfate de baryte correspondent à 98 d'acide.

Usages.— Le sulfate de soude est employé en médecine comme purgatif à la dose de 10 à 60 grammes ; son effet est rapide et de peu de durée. Il produit des selles séreuses.

Il est employé à la préparation des sels de Glauber et d'Epson, du monosulfure de sodium.

Son principal emploi consiste dans la fabrication de la soude artificielle,

SULFITES DE SOUDE.

Les sulfites de soude sont des sels provenant de la combinaison du gaz sulfureux SO^2 avec le carbonate de soude. Ces sels sont assez employés dans l'industrie, mais le sont peu en pharmacie.

Les sulfites employés sont :

1° *Le sulfite neutre* . . . . . SO^3Na^2.
2° *Le sulfite acide ou bi-sulfite* . . . . . SO^3NaH.
3° *L'hyposulfite* . . . . . $S^2O^3Na^2$.

qui n'est autre chose que du sulfite neutre renfermant un excès de soufre.

Sulfite de soude $SO^3Na^2 + 7H^2O$.

Préparation. — Ce sel s'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution de carbonate de soude qui se transforme en sulfite acide, et ajoutant ensuite une quantité de carbonate de soude égale à la première. La réaction est expliquée par les deux équations suivantes :

$$H^2O + CO^3Na^2 + 2SO^2 = 2SO^3NaH + CO^2.$$
$$2SO^3NaH + CO^3Na^2 = 2SO^3Na^2 + CO^2 + H^2O.$$

On peut encore l'obtenir en faisant arriver directement le gaz sulfureux sur les cristaux de carbonate de soude qui absorbent facilement le gaz.

Propriétés. — Le sulfite de soude cristallise avec $7H^2O$ et forme des cristaux très solubles dans l'eau en donnant

facilement des solutions sursaturées. Ce sel présente un maximum de solubilité qui est situé vers 33°. Quand on chauffe une solution saturée au-delà de ce maximum, elle laisse déposer des cristaux de sel anhydre qui se redissolvent par le refroidissement (Rammelsberg). Ce sel anhydre est inaltérable à l'air; arrosé d'eau, il se prend en masses compactes par suite de la formation de cristaux hydratés.

Ces derniers perdent toute leur eau à 130°; à une température plus élevée, ils se décomposent en donnant un mélange de sulfure et de sulfate de sodium (Rammelsberg).

La solution du sel dans l'eau est accompagnée d'un abaissement de température.

Il est légèrement soluble dans l'alcool aqueux.

La solution du sel présente une réaction légèrement alcaline; sa saveur est d'abord fraîche, puis sulfureuse. Elle s'oxyde lentement à l'air ainsi que les cristaux.

Traité par les acides, le sulfite de soude laisse dégager du gaz sulfureux.

Impuretés. — Le sulfite de soude peut renfermer de l'*hyposulfite de soude et du sulfate de soude.*

Si on ajoute un acide minéral à une solution de sulfite de soude on a un dégagement de gaz, et la solution doit rester limpide si elle est exempte d'hyposulfite : si elle se trouble et devient laiteuse, on est en présence d'un hyposulfite.

Le sulfate de soude se reconnaîtra en traitant la solution par un sel soluble de baryum. Le précipité blanc qui se forme doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu s'il est bien exempt de sulfate.

Dosage. — Pour déterminer la quantité d'acide sulfureux d'un sulfite de soude, on verse dans la solution à essayer de l'eau chlorée, afin de transformer le sulfite en sulfate. On

chauffe pour chasser l'excès de chlore et on dose le sulfate par le chlorure de baryum.

Du poids de sulfate de baryte trouvé, on déduit facilement la quantité d'acide sulfureux contenu dans l'essai.

BISULFITE DE SOUDE. SO^3NaH.

Préparation. — On prépare le bisulfite de soude en faisant passer un courant de gaz sulfureux en excès dans une solution de carbonate de soude, en ayant soin de ne pas refroidir les flacons. Par refroidissement le sel cristallise.

Les eaux-mères, soumises à l'évaporation dans une cornue et à l'abri du contact de l'air, fournissent une nouvelle quantité de bisulfite.

Propriétés. — Le bisulfite cristallise sous forme de prismes brillants; il perd facilement du gaz sulfureux et s'oxyde plus rapidement à l'air que le sulfite neutre. L'alcool le précipite de sa solution en cristaux grenus.

Ce sel possède une réaction acide et une saveur sulfureuse désagréable.

Usages des sulfites. — Les sulfites sont employés comme anti-chlore dans le blanchiement des tissus et de la pâte à papier; dans la sucrerie, ils sont employés pour empêcher la fermentation des jus de betterave (Melsens).

Le bi-sulfite est employé dans les laboratoires, soit au lieu d'acide sulfureux, soit pour isoler certains composés (*aldéhydes*, *acétones*), avec lesquels il forme des combinaisons.

Le sulfite neutre a été employé dans les amphithéâtres pour la conservation des cadavres. C'est le seul sulfite employé en médecine. Il a été prescrit dans le traitement des aphthes; il exerce sur l'économie une action excitante comparable à celle des sulfures alcalins.

HYPOSULFITE DE SOUDE. $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$.

Ce sel a été découvert par Vauquelin, en 1802, dans les résidus de la fabrication de la soude artificielle. Il se produit par l'oxydation à l'air des sulfures de sodium.

Préparation. — On fait une solution de carbonate de soude qu'on divise en deux parties égales. On sature l'une par du gaz sulfureux, puis on ajoute l'autre partie ; on fait bouillir pour chasser l'excès de gaz et on ajoute de la fleur de soufre. Pour terminer la réaction, on porte de nouveau à l'ébullition, on filtre et on fait cristalliser.

Faget a fait remarquer que le bisulfite de soude traité par le soufre ne donne pas d'hyposulfite, mais bien un mélange d'hyposulfite, de sulfite et de trithionate de soude. Par conséquent, pour obtenir l'hyposulfite pur, il faut débarrasser la liqueur de tout excès de gaz sulfureux avant d'ajouter le soufre.

On pourrait le préparer encore en décomposant l'hyposulfite de chaux par le carbonate de soude.

Propriétés. — L'hyposulfite de soude cristallise en gros prismes transparents incolores, renfermant 5 molécules d'eau. Ces cristaux fondent à 45° dans leur eau de cristallisation et restent longtemps en surfusion ; ils ne s'altèrent pas à l'air.

Chauffés doucement, ils se déshydratent ; à une température plus élevée, le sel perd du soufre et laisse un mélange de sulfure et de sulfate de sodium.

Ce sel se dissout dans l'eau avec abaissement de tempéra-

ture; les phénomènes de la sursaturation sont très bien marqués avec ce sel.

Il est insoluble dans l'alcool.

La solution aqueuse s'altère peu à peu à l'air en s'oxydant et laissant déposer du soufre ; la saveur de cette solution est fraîche, puis amère, en même temps qu'un peu alcaline et sulfureuse.

La solution d'hyposulfite de soude précipite complètement l'alumine, mélangée de soufre, de ses solutions bouillantes, tandis qu'elle ne précipite ni les sels de fer ni ceux de manganèse. C'est sur cette réaction que Chancel a fondé un procédé de séparation du fer et de l'alumine.

Le nickel est complètement précipité de ses solutions à l'état de sulfure, par l'ébullition de celle-ci avec l'hyposulfite de soude.

L'hyposulfite de soude transforme, à chaud, le chlorure d'antimoine en sulfure (vermillon d'antimoine).

Il dissout le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent qui n'ont pas été influencés par la lumière.

Traité par les acides, il dégage du gaz sulfureux en donnant un dépôt de soufre.

Impuretés et falsifications. — L'hyposulfite de soude peut renfermer des *sulfates*, du *chlorure de sodium*, du *sulfate de sodium*, de *l'hydrogène sulfuré et de petites quantités de sulfites.*

Le *chlorure de sodium* se reconnaîtra en dissolvant l'hyposulfite dans l'eau et le traitant par l'acide azotique à une chaleur modérée, jusqu'à disparition de toute odeur de gaz sulfureux. On filtre la liqueur et on la traite par le nitrate d'argent. S'il y a un chlorure, on aura un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'ammoniaque.

Le *sulfate* sera déterminé par un sel soluble de baryum.

L'acétate de plomb doit y produire un précipité blanc, ne prenant une coloration brune qu'au bout de quelque temps. Si le précipité devient brun immédiatement, cela indique la présence d'un *sulfure* ou de l'*hydrogène sulfuré.*

Le *sulfure de sodium* sera encore décelé par l'iode que la dissolution du sel doit absorber sans se colorer et sans qu'il se sépare du soufre. Si ces phénomènes se produisent, présence d'un sulfure.

Purification. — L'hyposulfite de soude du commerce est généralement assez pur pour qu'on puisse se dispenser de lui faire subir aucune purification.

Dosage. — Pour le dosage de l'acide hyposulfureux, on opérera absolument comme il a été dit pour le sulfite.

Usages. — L'hyposulfite de soude est employé comme anti-chlore et anti-putride. On s'en est servi pour injecter les cadavres. Il est employé dans la photographie pour fixer les images.

SULFURES DE SODIUM.

Le sodium forme, avec le soufre, la même série de sulfures que le potassium. On connaît un monosulfure et des polysulfures, résultant de la combinaison du monosulfure avec un excès de soufre.

Parmi ces derniers, nous ne citerons que le trétrasulfure Na^2S^4 que l'on obtient en faisant dissoudre, jusqu'à saturation, du soufre dans une lessive bouillante de monosulfure. On ajoute de l'alcool à la solution évaporée en consistance sirupeuse, et le sel se sépare sous forme de lamelles jaunes et brillantes, très hygroscopiques, ayant pour composition $Na^2S^4 + 6H^2O$.

Ce sel n'étant pas employé en pharmacie, nous ne nous occuperons que du suivant :

Monosulfure de sodium $Na^2S + 9H^2O$.

Ce sel se trouve en petite quantité dans les eaux thermales des Pyrénées (Fillhol).

Préparation. — On obtient ce corps en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de soude caustique marquant 36° Baumé, jusqu'à ce qu'elle cesse d'absorber ce gaz. A mesure que la transformation s'opère, les cristaux de monosulfure se déposent.

Si on veut les obtenir plus volumineux, il faut les redis-

soudre, par une légère élévation de température, dans l'eau qui les surnage et laisser refroidir.

Propriétés. — Le monosulfure de sodium cristallise en octaèdres volumineux, incolores; la saveur de ces cristaux est hépatique, alcaline et amère. Ils s'altèrent peu à peu à l'air en absorbant l'humidité; sous l'influence de l'oxygène et de l'acide carbonique, ils se transforment en un mélange de carbonate, polysulfure et hyposulfite de soude.

Ce sel est très soluble dans l'eau; un peu soluble dans l'alcool.

D'après Rammelsberg, ce sel cristallise avec 9 molécules d'eau.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une lessive de soude, marquant 1,37, il se dépose d'abord des aiguilles incolores et transparentes renfermant Na^2S+3H^2O; mais ces aiguilles se transforment facilement en cristaux à $9H^2O$ (1).

Impuretés et falsifications. — Sous le nom de sulfure de sodium, on a quelquefois livré dans le commerce des cristaux de carbonate de soude imprégnés de sulfure de sodium liquide.

On reconnaît cette fraude en versant, dans la solution aqueuse du sel, de l'eau de chaux qui donne un précipité blanc de carbonate de chaux. Avec le sous-acétate de plomb, il se forme un précipité de sulfure et de carbonate de plomb. Ce précipité étant lavé avec l'acide acétique, le carbonate se dissout avec effervescence et le sulfure reste.

Le monosulfure peut être sali par *de la soude caustique* ou *par du sulfhydrate de sulfure de sodium* NaSHS.

(1) Finger, *Poggen-ann.*, t. CXXVIII, p. 635.

Cette dernière impureté se reconnaît au moyen d'une dissolution de chloral hydraté; le monosulfure rougit fortement, tandis que le sulfhydrate de sulfure blanchit sans rougir.

Sulfhydrométrie.— Pour connaître la quantité d'hydrogène sulfuré contenue dans un sulfure, on se base sur ce fait que l'iode, mis en présence de l'hydrogène sulfuré, se transforme en acide iodhydrique et il se fait un dépôt de soufre d'après l'équation :

$$H^2S + 2I = 2HI + S.$$

Dans la dissolution sulfureuse à essayer, on ajoute un peu de solution d'amidon et on verse une liqueur titrée d'iode. Quand tout l'hydrogène sulfuré sera transformé, l'iode en excès agira sur l'amidon pour donner la coloration bleue.

De la quantité d'iode versée, on déduira facilement la quantité d'hydrogène sulfuré.

Usages. — Le monosulfure de sodium est employé dans la fabrication des eaux minérales sulfureuses et des bains sulfureux.

On en fait un sirop et une poudre épilatoire en le mélangeant avec de la chaux vive et de l'amidon.

AZOTATE DE SOUDE. AzO^3Na.

État naturel.— L'azotate de soude se trouve en gisements considérables au Chili et au Pérou ; il est désigné dans le commerce sous le nom de *nitre cubique*, *salpêtre du Chili*.

Extraction.— Pour extraire l'azotate de soude de ces gisements, on creuse des trous étroits et profonds qu'on remplit de poudre, dont l'explosion ébranle les terres voisines. On enlève alors des cristaux de minerai divisés en morceaux de 10 à 20 kilog.

Extraits de la nitrière, les blocs sont envoyés à la fabrique. Là on les concasse et on les jette dans des chaudières remplies d'eau, qu'on chauffe à l'ébullition pendant 4 ou 5 heures. On décante dans un premier récipient où le liquide, restant 2 heures sans se refroidir, dépose toutes les parties terreuses. On décante de nouveau et on fait cristalliser.

Propriétés.— L'azotate de soude pur se présente sous forme de cristaux rhomboédriques, incolores et inodores. Leur saveur est fraîche et amère. Ils sont anhydres et leur densité est 2,24.

Ils sont déliquescents, ce qui empêche d'employer l'azotate de soude dans la fabrication de la poudre.

L'azotate de soude chauffé fond, puis se décompose en se transformant d'abord en azotite, puis en oxyde de sodium.

Il est très soluble dans l'eau et sa dissolution produit un abaissement de température qui peut aller jusqu'à — 18°,5. L'eau à 15° en dissout 84,5 p. 100 et la densité de cette solu-

tion est 1,378. La solution saturée bout à 122°. La présence d'acide azotique libre diminue beaucoup la solubilité du sel.

Il est très peu soluble dans l'alcool.

L'azotate de soude pur comprend sur 100 parties :

Acide azotique	63,529
Oxyde de sodium	36,471
	100,000

L'azote y entre pour 16,47 p. 100.

Impuretés et falsifications. — L'azotate de soude du commerce peut renfermer des *chlorures et des sulfates à base de chaux, de magnésie et de potasse; de l'iode à l'état d'iodure et surtout d'iodate de soude, de l'arsenic, du cuivre.*

Les *sulfates* seront décelés par le nitrate de baryum.

Les *chlorures* se reconnaîtront au précipité blanc caillebotté qu'ils donnent avec le nitrate d'argent.

L'oxalate d'ammoniaque donnera un précipité blanc s'il y a de la *chaux*

La *magnésie* se reconnaîtra par le phosphate de soude ammoniacal.

La *potasse* sera précipitée par le chlorure de platine.

L'*iodate de soude* sera décelé de la manière suivante: on dissout un peu de sel à essayer dans l'eau distillée; le liquide filtré et légèrement amidonné, traité par l'acide sulfureux, puis par l'acide sulfurique, se colorera en bleu par l'iodure d'amidon formé.

Le *cuivre* provient des bassines qui servent à la préparation du nitrate artificiel; il sera reconnu par l'ammoniaque.

Enfin l'*arsenic* se reconnaîtra au moyen de l'appareil de Marsch.

On a quelquefois falsifié ce sel en y introduisant des boules de terre argileuse, saupoudrées de nitrate de soude. Enfin on l'a souvent gorgé de sel marin.

Purification.— Pour avoir de l'azotate de soude pur, il suffit de lui faire subir plusieurs cristallisations troublées et des lavages à la trompe avec de l'eau distillée froide. En dernier lieu, on évapore la liqueur de façon qu'elle ait une densité de 1,24 et on fait cristalliser.

Dosage.— Le dosage des nitrates consiste à connaître la quantité d'acide azotique qu'ils renferment et par suite la quantité de nitrate pur.

Cette opération peut se faire de plusieurs manières. Nous n'indiquerons ici que le procédé suivi à l'école pratique.

Ce procédé consiste à chasser l'anhydride azotique d'un poids connu du sel à analyser, en le chauffant avec un mélange à parties égales de chromate neutre et de bichromate de potasse. On détermine ensuite la perte de poids due au dégagement de l'anhydride azotique.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$Cr^2O^7K^2 + 2(AzO^3M') = 2CrO^4M'^2 + Az^2O^5$$

(M' indique un métal mono-atomique).

Le chromate neutre n'intervient dans la réaction que pour rendre le bichromate plus fusible.

Le nitrate de soude du Chili contient de 94 à 96 p. 100 de nitrate pur.

Usages.— L'azotate de soude n'est pas employé en médecine ; on a cependant proposé de s'en servir dans le traitement de la dysenterie.

Dans l'industrie, il est employé à la fabrication du salpêtre ; il sert à la fabrication de l'acide azotique en fournissant en même temps de grandes quantités de sulfate de soude. Enfin, il entre dans la composition des engrais naturels.

PHOSPHATES DE SOUDE.

Il existe trois sels de soude dérivés de l'acide phosphorique. Ce sont :

1° PhO^4Na^3, qui est le phosphate normal, désigné sous le nom de phosphate basique ;

2° PhO^4Na^2H, c'est le plus important. Il est désigné sous le nom de phosphate neutre, bien qu'il ne soit pas saturé ;

3° PhO^4NaH^2, c'est le phosphate acide.

Nous ne dirons que quelques mots du phosphate basique et du phosphate acide pour nous occuper spécialement du phosphate neutre.

Phosphate basique ($PhO^4Na^3 + 12H^2O$).

Ce sel se produit par l'addition de soude au phosphate disodique. Il cristallise en prismes déliés, à six pans tronqués sur le sommet. Ces cristaux renferment 12 molécules d'eau et fondent à 76°7. La solution du phosphate trisodique possède une réaction alcaline. Elle attire l'acide carbonique de l'air et contient alors du phosphate neutre et du carbonate de soude. Les cristaux de phosphate trisodique absorbent le gaz sulfureux et tombent en déliquescence ; l'alcool en précipite alors du phosphate acide (PhO^4NaH^2) (1).

(1) Gerland, *Journ. für prakt. Chem.*, t. IV, p. 97.

Phosphate acide ($PhO^4NaH^2 + H^2O$).

Ce sel s'obtient en ajoutant de l'acide phosphorique au phosphate neutre, jusqu'à ce que la solution ne précipite plus par le chlorure de baryum. On concentre et on abandonne la solution à la cristallisation (Mitscherlich).

Ce sel cristallise toujours avec une molécule d'eau qu'il perd à 100°. Si on le chauffe à 194°-204°, il se transforme en pyrophosphate en perdant de l'eau de constitution; au-delà de 204°, il se transforme en métaphosphate. Il est très soluble dans l'eau et sa solution est acide; il est insoluble dans l'alcool.

Phosphate neutre ($PhO^4Na^2H + 12H^2O$).

Ce phosphate de soude, appelé dans le commerce phosphate neutre, existe dans l'urine.

Préparation. — On prépare ordinairement ce sel en transformant le phosphate calcique des os en phosphate acide, dont on décompose la solution par le carbonate de soude. On filtre pour séparer le carbonate de chaux et l'on fait cristalliser. Pour le purifier, on lui fait subir plusieurs cristallisations. On peut aussi l'obtenir en utilisant l'acide chlorhydrique qui a servi à la préparation de la gélatine, et qui renferme beaucoup d'acide phosphorique.

Procédé industriel. — Boblique a indiqué un procédé

pour transformer le phosphate calcique en phosphate de soude. On fond dans un haut-fourneau 100 parties de phosphate naturel pulvérisé avec 60 parties de minerai de fer qu'on fait alterner avec des couches de combustible. Il se forme alors un phosphure de fer renfermant de 15 à 20 p. 100 de phosphore. On le pulvérise, puis on le traite par deux fois son poids de sulfate de soude et par 2 à 3 dixièmes de son poids de charbon. On fond le mélange, il se forme du sulfure double de fer et de sodium insoluble et du phosphate de soude qu'on enlève par le lavage. On utilise le sulfure insoluble en le soumettant au grillage : on obtient de l'acide sulfureux, de l'oxyde de fer et du sulfate de soude (1).

Propriétés. — Le phosphate neutre de sodium se présente sous forme de cristaux prismatiques, transparents, renfermant 12 molécules d'eau. Malagutti a décrit un phosphate renfermant 13 molécules d'eau ($PhO^4Na^2H + 13H^2O$) (2). Ces cristaux sont efflorescents et perdent facilement 5 molécules d'eau à la température ordinaire. Chauffés à 100°, ils se déshydratent complètement, mais ils reprennent peu à peu à l'air une quantité d'eau telle qu'il se forme l'hydrate ($PhO^4Na^2H + 7H^2O$). Ces cristaux ne sont plus efflorescents (Clark). Le phosphate de soude se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution saturée à l'ébullition bout à 106°2. Le sel qui contient 7 molécules d'eau exige 8 parties d'eau à 23° pour se dissoudre. Le phosphate de soude présente assez facilement le phénomène de la sursaturation. La solution possède une réaction alcaline et donne avec le nitrate d'argent un

(1) Boblique, *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. v, p, 240.
(2) Malagutti, Compt. rend., t. xv, p. 229.

précipité jaune de phosphate d'argent, tandis que de l'acide nitrique est mis en liberté:

$$PO^4Na^2H + 3NO^3Ag = PhO^4Ag^3 + 2NO^3Na + NO^3H.$$

Si on le calcine, le précipité par le nitrate d'argent est blanc (1).

Impuretés et falsifications. — Le phosphate de soude peut être mélangé de *sulfate de soude*, *de carbonate de soude et de chlorure de sodium.*

Le *sulfate de soude* se reconnaîtra par un sel soluble de baryum. Le phosphate et le sulfate se précipitent à l'état de phosphate et sulfate de baryum ; mais l'acide nitrique redissout le phosphate, tandis qu'il ne dissout pas le sulfate.

Le *carbonate* sera décelé par un dégagement d'acide carbonique au contact de l'acide azotique. Le nitrate de baryte précipite du carbonate de baryte en même temps que du phosphate, tous deux solubles dans l'acide azotique; mais la dissolution saturée par l'ammoniaque ne laisse précipiter que le phosphate de baryum et, à l'aide du carbonate d'ammoniaque versé dans la liqueur, on a le carbonate de baryum qu'on peut recueillir.

Le *chlorure de sodium* donnera par le nitrate d'argent un précipité insoluble dans l'acide azotique, tandis que le phosphate d'argent se dissoudra.

Purification. — Le phosphate de soude ordinaire est souvent souillé d'une proportion énorme de sulfate de soude. Pour le purifier, on le dissout à l'ébullition dans deux fois son poids d'eau, et on fait subir à la liqueur une cristallisation troublée. On obtient ainsi une bouillie froide que l'on

(1) Gay-Lussac, *Journ. de Phys. et de Chim.*, t., xv, p. 651-652.

essore à la trompe et que l'on clairce rapidement à l'eau froide. Le produit est soumis au même traitement tant que les eaux-mères fournissent, avec l'azotate d'argent et l'azotate de baryum, des précipités incomplètement solubles dans l'acide azotique dilué. On termine en faisant cristalliser le produit par refroidissement lent, après avoir concentré la liqueur de façon qu'elle marque 1,21 au densimètre (25° Baumé).

Dosage. — On détermine la valeur d'un phosphate par la quantité d'acide phosphorique qu'il renferme. Plusieurs procédés sont employés pour le dosage de l'acide phosphorique.

1° *Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.* — Ce procédé consiste à précipiter l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, en traitant par le sulfate de magnésie et le chlorhydrate d'ammoniaque. On laisse reposer le précipité formé pendant deux heures; puis on filtre. On recueille le précipité, on le fait sécher, et puis on l'incinère dans une capsule tarée pour le transformer en pyrophosphate que l'on pèse ($Ph^2O^7Mg^2$).

De ce poids, on déduit facilement l'acide phosphorique contenu dans l'essai.

2° *Dosage par l'acétate d'urane.* — Ce procédé est basé sur la précipitation de l'acide phosphorique par l'acétate d'urane, la présence de ce dernier sel étant reconnue par la coloration brun-rouge qu'il fournit avec le ferrocyanure de potassium. Si donc dans une solution de phosphate à essayer on verse une solution déjà titrée d'acétate d'urane, lorsque tout l'acide phosphorique sera précipité, une goutte de la liqueur colorera en rouge-brun une goutte de ferrocyanure.

De la quantité d'acétate versé, on déduira facilement la quantité d'acide phosphorique.

3° *Dosage à l'état de phosphate de bismuth* (Procédé Chancel). —Ce procédé est basé sur l'insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs chargées d'acide azotique libre. On précipite la solution à essayer par une solution de nitrate de bismuth. On recueille le précipité et on le pèse. Du poids de phosphate de bismuth obtenu, on déduira la quantité d'acide phosphorique correspondante, sachant que

305 en poids de phosphate de bismuth correspondent à
98 d'acide phosphorique.

Usages. — Ce sel est employé en médecine comme purgatif.

ARSÉNIATE DE SOUDE. $AsO^4Na^2H + 8H^2O$.

L'acide arsénique se combinant avec le sodium peut donner trois sels :

AsO^4NaH^2	arséniate	monosodique
AsO^4Na^2H	—	disodique
AsO^4Na^3	—	trisodique ou neutre.

L'arséniate de soude employé en pharmacie est l'arséniate disodique AsO^4Na^2H. Nous ne parlerons donc que de celui-là.

Préparation. — On peut préparer l'arséniate de soude en saturant l'acide arsénique par le carbonate de soude

Généralement on le prépare de la manière suivante :

On chauffe au rouge un mélange de 126 parties d'acide arsénieux et de 200 parties d'azotate de soude; on reprend le résidu par l'eau bouillante et on ajoute une solution de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline. On filtre, on évapore et on fait cristalliser dans une étuve dont la température est comprise entre 30 et 35°.

Lorsque la cristallisation a lieu à une basse température, le sel contient $12H^2O$ et est efflorescent; les cristaux obtenus à une température supérieure à 20° renferment seulement $8\,H^2O$ et ne sont plus efflorescents. C'est là un point important à connaître pour un agent aussi toxique.

Propriétés. — L'arséniate de soude se présente sous

forme de cristaux incolores, prismatiques, volumineux, à réaction alcaline.

Cristallisé, il est inaltérable à l'air, mais sa solution en attire l'acide carbonique. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et fondent à 85°.

Mis au contact prolongé des matières organiques, l'arséniate de soude est peu à peu réduit avec production d'hydrogène arsénié (Bretet).

Le nitrate d'argent donne avec ce sel un précipité rouge-brique.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune dans les solutions acides.

Impuretés et falsifications. — L'arséniate de soude ne doit contenir ni *azotate*, ni *carbonate de soude*.

Sous l'influence du premier sel, il colorerait la brucine, en présence d'un excès d'acide sulfurique pur.

S'il contenait un carbonate, il se produirait une effervescence avec ce même acide.

Il ne doit pas renfermer non plus ni *chlorure*, ni *sulfate*, sels qu'on peut reconnaître facilement par des réactifs appropriés.

On a substitué dernièrement, à l'arséniate de soude, un mélange pulvérulent, composé d'acide arsénieux et de nitrate de potasse.

Mais ce mélange, traité par l'eau distillée, laissait un résidu insoluble d'acide arsénieux facile à caractériser. Dans la partie soluble, se trouvait tout le nitrate de potasse qu'on pouvait aussi caractériser facilement.

Dosage de l'arséniate de soude. — Plusieurs procédés sont indiqués pour doser l'arsenic d'un arséniate. Nous

n'en indiquerons qu'un qui est d'un emploi très général et qui donne de très bons résultats.

Ce procédé consiste à transformer tout l'arsenic en *arséniate ammoniaco-magnésien.*

On traite la liqueur à essayer par l'ammoniaque qui ne doit y produire aucun trouble; ensuite on ajoute un léger excès d'une solution de sulfate de magnésie préalablement mélangée de chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher la précipitation de la magnésie. Tout l'acide arsénique est ainsi précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. On laisse reposer pendant 12 heures, puis on recueille le précipité formé, on le dessèche et on le pèse.

Du poids trouvé, on déduira facilement la quantité d'arsenic contenu dans l'essai.

Ce procédé n'est applicable que lorsque l'arsenic est à l'état d'acide arsénique.

Usages.—L'arséniate de soude est très employé en médecine. Il est la base de la liqueur de Pearson; il sert à la préparation des divers arséniates pharmaceutiques ; il rentre dans la préparation des cigarettes arsénicales (Trousseau).

Dans les arts, il est employé à la préparation de certaines couleurs d'aniline.

BORATE DE SOUDE $Bo^4O^7Na^2 + 10H^2O$.

(Borax)

On a décrit six espèces de borate de soude. Ce sont :

Tétraborate hexasodique	$Bo^4O^9Na^6$
Métaborate	BoO^2Na
Tétraborate disodique (borax)	$Bo^4O^7Na^2 + 10H^2O$
Octoborate	$Bo^8O^{13}Na^2$
Pentaborate	Bo^5O^8Na
Dodécaborate	$Bo^{12}O^{19}Na^2$

Tous ces sels correspondent pour la plupart à des acides polybasiques, produits de condensation avec déshydratation partielle de l'hydrate borique normal.

Nous n'étudierons ici que le tétraborate disodique, qui n'est autre chose que le borax des pharmacies.

Borax. — État naturel. — Le Borax existe dans certains lacs de la Chine, de la Perse, du Pérou, etc. Autrefois, ce corps nous venait de l'Asie et de l'Amérique. C'était le borax brut (Tinkal). Une fois arrivé en Europe, on le raffinait pour le débarrasser des impuretés.

Aujourd'hui, c'est avec l'acide borique de Toscane que l'on fait presque tout le borax du commerce.

Préparation. — Pour préparer le borax artificiel, on dissout du carbonate de soude dans de l'eau chauffée à la vapeur ; puis on ajoute de l'acide borique par petites portions afin que le dégagement d'acide carbonique ne fasse pas déborder le liquide.

La saturation une fois obtenue, on chauffe à 104 ou 105°, puis on laisse reposer le liquide pendant 12 heures. Les matières insolubles se déposent, on fait écouler le liquide clair et on laisse cristalliser.

Le borax ainsi préparé doit encore être raffiné. Pour cela, on le dissout dans de l'eau à 100°, jusqu'à ce que la liqueur marque 22° Baumé; après 2 heures de repos, on fait écouler le liquide dans de grands cristallisoirs et on le recouvre de manière que le refroidissement soit très lent. Au bout de 20 à 25 jours, la cristallisation est effectuée; on soutire l'eau-mère et l'on a de gros cristaux prismatiques de borax.

Si l'on avait voulu des cristaux octaédriques, on aurait dû dissoudre le borax jusqu'à ce que la liqueur marquât 30° Baumé à 100°. Ces cristaux se déposent dès que la température s'est abaissée à 79° et continue jusqu'à 56°. A partir de cette température, ce sont des cristaux prismatiques qui se déposent.

Propriétés. — Le borax possède une saveur et une réaction alcalines; il se présente sous forme de gros cristaux qui sont des prismes hexagonaux renfermant 47 p. 100 d'eau. Il est inaltérable dans l'air humide, mais dans l'air sec, il s'effleurit et devient opaque.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout mieux dans l'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool.

Sous l'influence de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation en se boursouflant; chauffé au rouge, il fond en un liquide limpide, qui se prend par refroidissement en un verre incolore et transparent.

Le *borax calciné* absorbe plus facilement le gaz sulfureux que celui en morceaux en se transformant en sulfate de soude (1).

(1) Vogel, *Journ. pharm. et chim.*, t. XII, p. 8.

Le borax fondu a la propriété de dissoudre les oxydes métalliques en prenant des couleurs variables, suivant leur nature. On utilise cette propriété dans l'analyse au chalumeau.

Cette propriété le fait encore employer dans les soudures métalliques.

Impuretés et falsifications. — Le borax peut être mélangé avec : *alun*, *phosphate de soude*, *sulfate de soude*, *chlorure de sodium*, *azotate et carbonate de soude*, *sels calcaires et magnésiens*, *sels ammoniacaux*.

L'*alun* sera décelé par le chlorure de baryum qui donnera un précipité blanc ; l'ammoniaque donnera un précipité d'alumine ; de plus, le sel aura une saveur styptique astringente et légèrement acide.

Le *sulfate de soude* communique au sel une saveur amère et salée ; de plus, on aura un précipité avec le chlorure de baryum, et l'ammoniaque ne précipitera rien.

Le *chlorure de sodium* sera décelé par le nitrate d'argent.

Le *phosphate de soude* se reconnaîtra avec le nitrate d'argent qui donne un précipité jaune soluble dans l'acide azotique.

L'*azotate de soude* sera reconnu avec la limaille de cuivre et l'acide sulfurique ou bien par le sulfate ferreux et l'acide sulfurique, qui donneront une teinte brune.

L'addition d'un acide dégagera de l'acide carbonique s'il y a un *carbonate*, s'il y a des sels *calcaires ou magnésiens*, il y aura un précipité par le carbonate de soude.

Enfin, la potasse dégagera de l'ammoniaque s'il y a des *sels ammoniacaux*.

Purification. — Pour obtenir un produit pur, il faut redissoudre, dans la moitié de leur poids d'eau bouillante, les cristaux lavés à l'eau; on filtre, on évapore en prenant les précautions indiquées à l'article préparation, et on fait cristalliser.

Dosage. — Le titrate d'un borax se fait presque toujours comme un essai alcalimétrique (voir soude).

Le borax prismatique cristallisé et pur renferme 16 p. 100 de soude (Gonin).

L'eau de cristallisation du borax peut être dosée par la perte de poids qu'il éprouve lorsqu'on le fond au rouge dans un creuset.

Usages. — Le borax est employé en médecine sous forme de gargarisme dans les affections aphteuses et les inflammations de la bouche; il empêche la fermentation alcoolique et la fermentation putride.

Dans l'industrie, on l'emploie en orfévrerie et en bijouterie pour faciliter la soudure des métaux; il entre dans la composition du strass, des émaux; il entre également dans la composition des couleurs employées sur verre et sur porcelaine.

CARBONATES DE SOUDE.

On emploie en pharmacie deux espèces de carbonates de soude:

Le carbonate neutre,
Et le bicarbonate ou carbonate acide.

Carbonate neutre de soude $CO^3Na^2 + 10H^2O$.

(Sel de soude.— Cristaux de soude).

On distingue dans le commerce trois espèces de carbonates de soude:

1° *Sel de soude carbonaté*, carbonate anhydre qui, outre quelques impuretés, ne doit renfermer que de 0 à 5 p. 100 de soude caustique.

2° *Sel de soude caustique*, carbonate anhydre pouvant contenir de 6 à 18 p. 100 de soude caustique.

3° *Cristaux de soude*, carbonate cristallisé avec 10 molécules d'eau. Il ne doit pas renfermer de soude caustique.

C'est ce dernier que nous étudierons spécialement.

État naturel.— Le carbonate de soude naturel (Natron) se trouve assez répandu dans la nature et est toujours mélangé avec de quantités plus ou moins grandes de chlorure de sodium ou de sulfate de soude.

Il provient soit de la délitation des roches ou minéraux renfermant une proportion notable de soude, soit de la réaction du chlorure de sodium sur les roches calcaires.

Extraction du carbonate de soude des cendres de varechs. — Il existe un certain nombre de plantes désignées sous le nom de *salifères ou marines*, pour lesquelles la soude est indispensable à leur développement.

Lorsqu'on incinère ces plantes, elles laissent beaucoup de cendres renfermant, outre des sels de potasse et du sel marin, une quantité variable de carbonate de soude.

La soude ainsi obtenue est de composition et d'aspect très variables suivant les localités. Une des meilleures est celle produite en Espagne par l'incinération du *salsola vermiculata*.

Carbonate de soude artificiel — On emploie dans l'industrie deux procédés de fabrication:

1° Procédé Leblanc.

2° Procédé Solvay, dit procédé à l'ammoniaque.

Procédé Leblanc.— Ce procédé consiste à transformer en soude le chlorure de sodium. Pour convertir le sel marin en carbonate de soude, on commence par le faire passer à l'état de sulfate au moyen de l'acide sulfurique, puis on décompose le sulfate par un mélange de charbon et de carbonate de chaux à haute température.

Dans cette opération, le charbon transforme le sulfate de soude en sulfure; d'un autre côté, le carbonate de chaux réagissant sur le sulfure formé donne du carbonate de soude et du sulfure de calcium.

Le produit de cette opération, *soude artificielle brute*, est en masse d'un gris bleuâtre renfermant de 35 à 40 p. 100 de

carbonate de soude et renfermant en outre de la soude caustique, du charbon et différents sels.

On raffine cette soude brute en la lessivant pour laisser les matières insolubles et évaporant à siccité. Le produit contient alors 70 ou 80 p. 100 de carbonate de soude et est livré au commerce sous le nom de sel de soude.

Procédé Solvay.— Ce procédé est fondé sur la double décomposition du bicarbonate d'ammoniaque et du chlorure de sodium, en donnant naissance à du bicarbonate de soude et à du chlorhydrate d'ammoniaque:

$$CO^3\begin{matrix}-AzH^4\\-H\end{matrix} + NaCl = CO^3NaH + AzH^4Cl.$$

La production de bicarbonate de soude est due à la faible solubilité de ce sel à froid. Pour le transformer en carbonate neutre il suffit de le calciner.

En conséquence, une solution presque saturée de chlorure de sodium est chargée de bicarbonate d'ammoniaque, ou ce qui revient au même, additionnée d'ammoniaque plus ou moins mélangé de carbonate d'ammoniaque, et on sature par l'acide carbonique.

Le chlorure ammonique des eaux-mères, bouilli avec la chaux, donne de l'ammoniaque que l'on condense dans une nouvelle solution de chlorure de sodium. On dirige de même, dans cette solution, l'acide carbonique provenant de la calcination du bicarbonate. Il en résulte que dans cette opération le chlorure de sodium seul est perdu.

Propriétés.—Le carbonate anhydre CO^3Na^2, obtenu par la calcination du carbonate hydraté, est une poudre blanche, fusible au rouge en perdant de l'acide carbonique. Il se combine à l'eau avec élévation de température.

Le carbonate hydraté se présente sous forme de cristaux qui sont des prismes rhomboïdaux volumineux ; leur densité est 1,423 (Buignet).

Ils renferment dix molécules d'eau de cristallisation et s'effleurissent rapidement à l'air.

Chauffés, ils commencent à fondre à 34° dans leur eau de constitution et si on continue de chauffer à 75 ou 87°, on obtient le sel à une molécule d'eau.

L'efflorescence des cristaux à 12° produit le sel à $5H^2O$.

Le carbonate de soude est très soluble dans l'eau et présente facilement le phénomène de la sursaturation ; il est insoluble dans l'alcool.

Sa saveur est caustique ; il bleuit le papier bleu de tournesol.

Il présente un maximum de solubilité situé vers 38°. La solution saturée bout à 104°.

Impuretés et falsifications. — Dans le carbonate de soude du commerce, on peut trouver *du sulfate de soude, du chlorure de sodium, de la soude caustique, du chlorure de potassium. On y a trouvé aussi des traces de sulfures ou d'hyposulfites. Enfin, on peut y trouver aussi un excès d'eau.*

Pour s'assurer de la présence de ces corps, on dissout le sel dans de l'acide azotique pur étendu d'eau. Dans cette dissolution :

1° On a un précipité par le nitrate d'argent, *présence d'un chlorure.* De plus, le sel décrépitera si on le projette sur des charbons ardents.

2° On a un précipité par un sel de baryum, *présence d'un sulfate.* Quelquefois, l'addition d'acide azotique produit un dégagement d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux avec

ou sans dépôt de soufre ; le sel renferme alors un peu de *sulfure, de sulfite ou d'hyposulfite.*

En saturant une solution de carbonate de soude par l'acide chlorhydrique, on a une solution qui, concentrée et traitée par le chlorure de platine, donnera un précipité jaune grenu et cristallin s'il renferme du *chlorure de potassium.*

La *soude libre* sera déterminée par le papier de curcuma (Tuchsmid 1873), sachant que le carbonate de soude pur colore le papier de curcuma en rouge-cramoisi, tandis que ce dernier prend une teinte jaune-rougeâtre si le carbonate contient de l'alcali libre.

Purification. — Le bicarbonate de soude de commerce étant généralement assez pur, on peut l'employer à la fabrication du carbonate neutre pur en le calcinant. On reprend le produit par l'eau, on concentre à l'ébullition jusqu'à la densité de 1,24 (28° Baumé) et on laisse cristalliser.

On peut encore purifier le sel de commerce en le dissolvant dans l'eau chaude et portant à l'ébullition. On filtre, on concentre la liqueur jusqu'à ce que, bouillante, elle ait une densité de 1,28 ; on la refroidit alors rapidement et on l'agite, de manière à produire une cristallisation troublée. On essore, on lave à la trompe plusieurs fois, et, enfin, on redissout dans l'eau distillée et on fait cristalliser.

Dosage.—On peut doser un carbonate par un essai alcalimétrique, comme nous l'avons indiqué pour la soude caustique. Seulement ici, il faut chauffer pour chasser l'acide carbonique qui se dégage et qui agirait sur la teinture de tournesol.

On peut aussi le doser en calculant la quantité d'acide carbonique contenu dans l'essai. Pour faire cette opération, on met dans un ballon une quantité pesée de carbonate. Ce ballon communique avec deux tubes contenant, l'un de l'acide sulfurique, l'autre du chlorure de calcium On pèse tout l'appareil et on fait passer l'acide dans le ballon. On chauffe légèrement; l'acide carbonique se dégage et se dessèche en passant sur le chlorure de calcium.

La perte de poids subie par l'appareil représente la quantité d'acide carbonique contenue dans l'essai.

Usages. — Le carbonate de soude sert à la préparation du bicarbonate de soude, de la lessive caustique usuelle; on l'emploie au blanchissage du linge, à la préparation des chlorures désinfectants (*Liqueur de Labarraque*), à l'épuration des eaux séléniteuses.

Les soudes de varechs servent à l'extraction de l'iode, de l'iodure de potassium et du brome.

Bicarbonate de soude (CO^3NaH).

Ce sel se trouve en dissolution dans certaines eaux minérales, notamment dans les eaux de Vichy. Aussi l'appelle-t-on quelquefois *sel de Vichy*.

Préparation. — Il se produit quand on met le carbonate neutre en présence d'un excès d'acide carbonique.

On place les cristaux de carbonate dans un vase présentant une grande élévation et muni, à sa partie inférieure,

d'une ouverture dans laquelle s'engage le tube qui amène le gaz. L'excès d'acide carbonique sort par un tube disposé à la partie supérieure. De cette façon, le gaz est obligé de traverser toute la colonne de carbonate de soude. Comme le carbonate renferme 63 p. 100 d'eau et que le bicarbonate est anhydre, il y a élimination d'eau qui se dégage par la partie inférieure, en entraînant les sels étrangers contenus dans le sel de soude du commerce. Pour commencer la réaction, il faut humecter les cristaux. Le bicarbonate du commerce se trouve alors assez pur, pour obtenir du carbonate neutre pur, par simple calcination.

A Vichy on le prépare en grand, en utilisant l'acide carbonique qui sort spontanément des sources.

Enfin, on peut le préparer par double décomposition, entre le chlorure de sodium en solution aqueuse et le bicarbonate d'ammoniaque. (*Procédé Solvay pour la fabrication de la soude artificielle*).

Propriétés. — Le bicarbonate de soude présente une saveur et une réaction alcalines ; il cristallise en prismes rectangulaires à quatre pans [illegible] à l'air sec. Exposé à l'air humide, il perd une [illegible] carbonique et se transforme en sesquicarbonate. Chauffé, il perd de l'acide carbonique et de l'eau et se transforme en carbonate neutre pur :

$$2CO^3NaH = CO^3Na^2 + H^2O + CO^2.$$

C'est sur cette réaction qu'est basé l'essai d'un bicarbonate de commerce.

Si on chauffe au-dessus de 70° une solution de bicarbonate de soude, il y a un dégagement d'acide carbonique qui de-

vient plus rapide à l'ébullition, et finalement la solution renferme du carbonate de soude.

Altérations et falsifications. — Le bicarbonate de soude peut contenir du *sulfate de soude*, *du chlorure de sodium* et du *carbonate de soude*.

Pour reconnaître ces impuretés, on neutralise une solution de sel par un excès d'acide nitrique pur. On ajoute alors du nitrate de baryte ou du nitrate d'argent. Si on a un précipité avec ces réactifs, le sel renferme un *sulfate* ou un *chlorure*. S'il y a du *carbonate neutre* ou du *sesquicarbonate*, on aura un précipité par le sulfate de magnésie.

Purification. — Pour purifier ce sel, on profite de sa faible solubilité dans l'eau. On peut le débarrasser, par des lavages à l'eau froide, des composés solubles qui le souillent.

Dosage. — Pour faire le dosage d'un bicarbonate, on se base sur la réaction suivante :

$$2\,CO^3NaH = CO^2Na^2 + CO^2 + H^2O.$$

c'est-à-dire que deux molécules de bicarbonate de soude calcinées fournissent une molécule d'acide carbonique qui se dégage et une molécule de carbonate neutre. Si on recueille cet acide carbonique dans une éprouvette graduée, on aura son volume et de son volume on déduira facilement son poids, en tenant compte de la température et de la pression.

La comparaison du poids trouvé avec celui que donnerait un bicarbonate pur permet de juger de la pureté du produit.

En joignant à cet opération un essai alcalimétrique, on pourrait déterminer complètement la composition du sel.

Usages. — Le bicarbonate de soude entre dans la composition des eaux minérales alcalines. Il est employé à l'intérieur comme médicament alcalin. Il diminue l'acidité de l'urine et même, si la dose est assez forte, les urines offrent une réaction alcaline. Il est employé dans le traitement des engorgements viscéraux, des tumeurs strumeuses et dans le traitement de la dyspepsie. On en fait des pastilles appelées *pastilles de Vichy*.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 22 janvier 1887
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Pour le Directeur en congé,
J.-E. PLANCHON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Soude à l'alcool.

Hypochlorite de soude.

Hyposulfite de soude.

Phosphate de soude pur.

Arséniate de soude.

Arsénite de soude.

Bisulfite de soude.

Hypobromite de soude.

Salicylate de soude.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Boblique. — *Bull. de la soc. chim.* 1866, t. v, p. 240.

Bolley et Kopp. — Recherches chimiques.

Cadet. — *Journ. pharm. et chim.*, t. iv, p. 444.

Chevallier et Baudrimont. — Dictionnaire des altérations et falsifications.

Gay-Lussac. — *Journ. de phys. et chim.*, t. xv, p. 651-652.

Gerhardt (Ch.) et J. Chancel. — Précis d'analyse chimique.

Gerland. — *Journ. für prakt. chem*, t. iv, p. 97.

Grimaud. — Chimie inorganique.

Hempel. — *Ann. der chem. et pharm.*, t. cvii, p. 160.

Hermès. — *Deutsch. chem. Gells.* 1870, p. 122.

Jungfleisch (E.). — Manipulations chimiques.

Lawr. — *Smith. chem. news.*, t. xxvii, p. 316.

Lepage et Patrouillard. — Guide pratique.

Lewel. — *Ann. de phys. et de chim.*, t. xxix, p. 62, t. xxxvii, p. 157.

Malagutti. — Compt.-rend., t. xv, p. 229.

Morh. — *Ann. der pharm.*, t. xxiii, p. 338.

Naquet. — Principes de chimie.

Nœlle. — *Ann. der pharm.*, t. ii, p. 93.

Payen. — *Ann. de chim. et phys.* (4), t. vi, p. 221.

Soubeiran. — Dictionn. des falsifications. — Traité de pharmacie.

Vogel. — *Journ. phys. et chim.*, t. xii, p. 8.

Würtz. — Dictionnaire de chimie.